

COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME MATERIAL

Patent Number: JP2002235005

Publication date: 2002-08-23

Inventor(s): FUJITA MASAYUKI; OUCHI KATSUYA; SAKAMOTO HARUMI; TSUMURA MANABU

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP2002235005

Application Number: JP20010033501 20010209

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L83/05; C08K3/00; C08K5/541; C08K5/5415; C08K5/56; G02B1/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for an optical material having high optical transparency and excellent in weather resistance and adhesiveness, the optical material and a method for producing the optical material.

SOLUTION: The composition consists essentially of (A) an organic compound composed of an organic skeleton having at least two carbon-carbon double bonds each having reactivity with SiH group in one molecule, (B) a silicon compound containing at least two SiH groups in one molecule, (C) a hydrosilylation catalyst and (D) a silane coupling agent, with the proviso that a content of a compound having phenolic hydroxy group and/or phenolic hydroxy group derivative is <=75 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-235005

(P2002-235005A)

(43)公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51)Int.Cl'

C 08 L 83/05

C 08 K 3/00

5/541

5/5415

5/56

識別記号

F I

C 08 L 83/05

C 08 K 3/00

5/5415

5/56

G 02 B 1/04

テ-マート(参考)

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-33501(P2001-33501)

(22)出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 藤田 雅幸

摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社機能性材料研究所内

(72)発明者 大内 克哉

摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社機能性材料研究所内

(72)発明者 坂本 晴美

摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社機能性材料研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学用材料用組成物、光学用材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】光学的透明性が高くかつ耐候性と密着性に優れる光学用材料用組成物、光学用材料、その製造方法を提供すること。

【解決手段】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B)1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C)ヒドロシリル化触媒、(D)シランカップリング剤、を必須成分とする組成物であって、フェノール性水酸基およびあるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量を75重量%以下にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤、を必須成分とする組成物であって、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が75重量%以下である光学用材料用組成物。

【請求項2】(A) 成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有しない、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物である、請求項1に記載の光学用材料用組成物。

【請求項3】(B) 成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有しない、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物である、請求項1に記載の光学用材料用組成物。

【請求項4】(A) 成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有しない、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物であり、なおかつ(B) 成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有しない、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物である、請求項1に記載の光学用材料用組成物。

【請求項5】(D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1ないし4に記載の光学用材料用組成物。

【請求項6】請求項1ないし5のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物に、さらに(E) 成分としてシラノール縮合触媒を含有する光学用材料用組成物。

【請求項7】(E) 成分のシラノール縮合触媒が、アルミニウム系化合物および／あるいはチタン系化合物である請求項1ないし6のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物。

【請求項8】請求項1ないし7のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、(A) 成分中の炭素-炭素二重結合と(B) 成分中のSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学用材料。

【請求項9】請求項1ないし7のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、(A) 成分中の炭素-炭素二重結合と(B) 成分中のSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる請求項8に記載の光学用材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学用材料に関するものであり、更に詳しくは、光学的透明性が高くかつ耐候性と密着性に優れる光学用材料用組成物、光学用材料、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置用、LED封止用をはじめとする光学用材料としては、近年使用環境の変化に伴い、耐熱性が高く、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性が高いばかりではなく、耐候性に優れた材料が望まれている。

【0003】本発明者らは耐熱性が高く、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性が高い光学材料として、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分とする光学用材料用組成物およびこれを硬化して得られる光学用材料を提案している(出願番号P2000-398382)。

【0004】しかしこのような光学材料も、太陽光に曝されたり、より低波長のLED封止材として用いられた場合、耐候性が不十分であり、黄変による着色や硬化物性の低下が起り問題となるとともに各種基材に対する密着性も十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光学的透明性が高くかつ耐候性と密着性に優れる光学用材料用組成物、光学用材料およびその製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは銳意研究の結果、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤、を必須成分とする組成物であって、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量を75重量%以下にすることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤、を必須成分とする組成物であって、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が75重量%以下である光学用材料

3

用組成物（請求項1）であり、（A）成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物である、請求項1に記載の光学用材料用組成物（請求項2）であり、（B）成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物である、請求項1に記載の光学用材料用組成物であり（請求項3）、（A）成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物であり、なおかつ（B）成分がフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有さない、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物である、請求項1に記載の光学用材料用組成物（請求項4）であり、（D）成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1ないし4に記載の光学用材料用組成物（請求項5）であり、請求項1ないし5のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物に、さらに（E）成分としてシラノール縮合触媒を含有する光学用材料用組成物（請求項6）であり、（E）成分のシラノール縮合触媒が、アルミニウム系化合物および／あるいはチタン系化合物である請求項1ないし6のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物（請求項7）であり、請求項1ないし7のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、（A）成分中の炭素-炭素二重結合と（B）成分中のSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学用材料（請求項8）であり、請求項1ないし7のいずれか一項に記載の光学用材料用組成物をあらかじめ混合し、（A）成分中の炭素-炭素二重結合と（B）成分中のSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる請求項8に記載の光学用材料の製造方法（請求項9）である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
【0009】まず、本発明における（A）成分について説明する。

【0010】（A）成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であれば特に限定されない。有機化合物としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位（Si-O-Si）を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むもので

10

20

30

40

50

4

あることが好ましい。シロキサン単位を含むものの場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

【0011】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0012】（A）成分の有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機单量体系化合物に分類できる。

【0013】有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0014】また有機单量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0015】（A）成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式（I）

【0016】

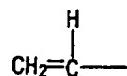
【化1】



（式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0017】

【化2】

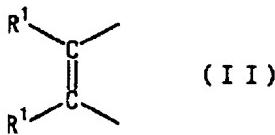


示される基が特に好ましい。

【0018】（A）成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式（II）

【0019】

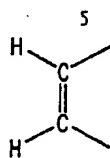
【化3】



（式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0020】

【化4】



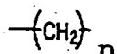
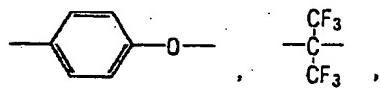
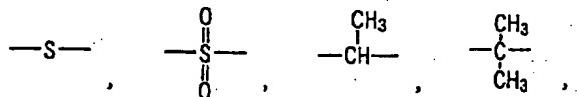
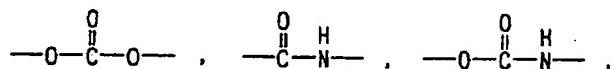
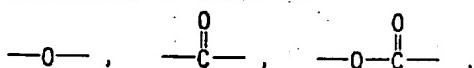
示される脂環式の基が特に好ましい。

【0021】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(A)成分の骨格部分に直接結合していてもよ *

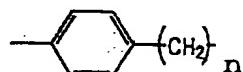
*く、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0022】

【化5】



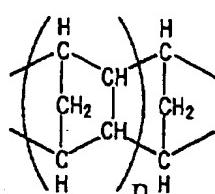
(nは1~10の数を表す。)



(nは0~4の数を表す。)

【0023】

【化6】



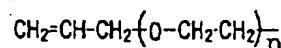
(nは0~4の数を表す。)

が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

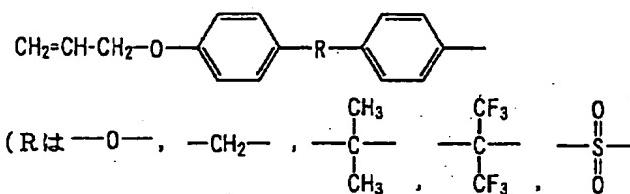
【0024】以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2、2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2、2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0025】

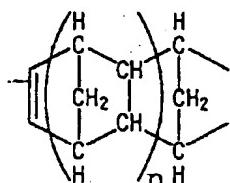
【化7】



(nは5≥n≥2を満足する数を表す。)



から選ばれる2種の基を表す。)



(nは0~4の数を表す。)

が挙げられる。

【0026】(A)成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールブロバンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1, 1, 2, 2,-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンベンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類(純

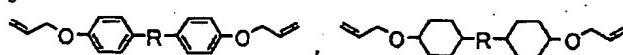
度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、ジビニルビフェニル、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1, 2-ポリブタジエン(1, 2比率10~100%のもの、好ましくは1, 2比率50~100%のもの)、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、
【0027】
【化8】

30 【化8】

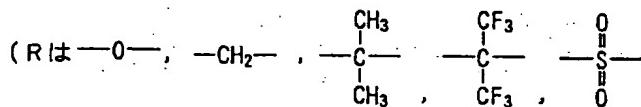
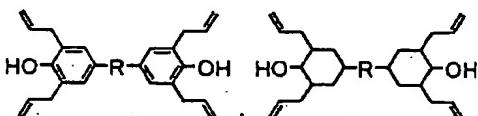
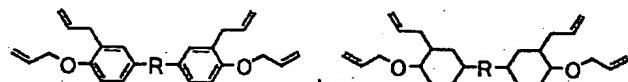
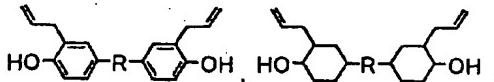
(6)

特開2002-235005

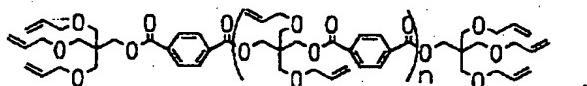
9



10



から選ばれる2価の基を表す。)



(n=1)

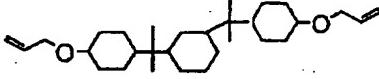
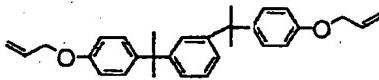
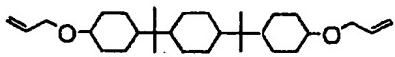
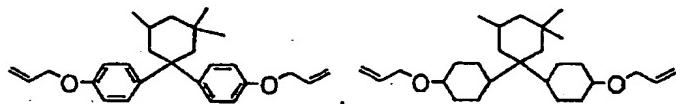
【0028】

【化9】

11



12



の他、従来公知のエポキシ樹脂のグルシジル基をアリル基に置き換えたものなどが挙げられる。

【0029】(A)成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、デカジエンなどの脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロヘキサジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロヘキサジエン、トリシクロヘキサジエン、ノルボルナジエンなどの脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセンなどの置換脂肪族環状オレフィン化合物系などが挙げられる。

【0030】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1gあたり0.005mol以上含有するものが好まし

く、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。

【0031】(A)成分のS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には2を越えることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。(A)成分のS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合は、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

【0032】(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るために100°C以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、50~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000以上では一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、アルケニル基とS i H基との反応による架橋の効果が発現し難い。

【0033】また、(A)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0034】また複屈折率が低い、光弾性係数が低いなどのように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0035】得られる硬化物の着色性および光学特性からは、(A)成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペニタジェン、トリアリルイソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ブロバンのジアリルエーテル、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンが好ましく、トリアリルイソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ブロバンのジアリルエーテル、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

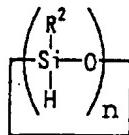
【0036】次に、(B)成分であるSiH基を有する化合物について説明する。

【0037】本発明に使用できるSiH基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するものなどが使用できる。

【0038】これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式(I I I)

【0039】

【化10】



(I I I)

(式中、R²は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(I I I)で表される化合物中

(8) 14

の置換基R²は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

【0040】また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンと、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(F)成分と称する)との反応物も好ましい。この場合、反応物の(A)成分との相溶性をさらに高めるために、反応物から未反応のシロキサン類などを脱揮などにより除去したものを用いることもできる。

【0041】(F)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個含有する有機系骨格からなる有機化合物であって、前記(A)成分と同じ説明のものも使用できる。(F)成分の有機化合物は、(A)成分の有機化合物と同じであってもよく、異なっていてもよい。また単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。(B)成分の(A)成分に対する相溶性を高くしたい場合には、

20 (F)成分は(A)成分と同一のものが好ましい。

【0042】(F)成分の有機化合物と反応させる鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンとしては、工業的入手性および反応させる場合の反応性が良好であるという観点からは、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンが好ましい。

【0043】(B)成分としても(A)成分と同様に、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0044】また複屈折率が低い、光弾性係数が低いなどのように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0045】光学特性が良好であるという観点からより好ましい(B)成分としては、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとジシクロペニタジェンの反応物、1, 3,

5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンと1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンの反応物が挙げられ、特に好ましい(B)成分としては、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンと2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンと1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンの反応物が挙げられる。

【0046】上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数(Y)の(A)成分中の炭素-炭素二重結合の数(X)に対する比が、
2. 0 \geq Y/X \geq 0. 9であることが好ましく、1. 8 \geq Y/X \geq 1. 0がより好ましい。2. 0 > Y/Xの場合は、十分な硬化性が得られず、充分な強度が得られない場合があり、Y/X < 0. 9の場合は炭素-炭素二重結合が過剰となり着色の原因となり得る。

【0047】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0048】ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルdehyド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、Pt(CH₃=CH₂)₂(PPh₃)₂、Pt(CH₃=CH₂)₂C₆H₅Cl)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)₂、Pt[(MeViSiO)_n]₂)、白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh₃)₂、Pt(PBu₃)₂)、白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₂、Pt[P(OBu)₃]₂) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト(Karstedt)触媒、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0049】また、白金化合物以外の触媒の例として

は、RhCl(PPh₃)₂、RhCl₃、RhAl₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·2H₂O、NiCl₂、TiCl₄、などが挙げられる。

【0050】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体などが好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0051】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるために、SiH基1モルに対して、10⁻¹~10⁻²モルの範囲が好ましく、より好ましくは、10⁻²~10⁻³モルの範囲である。

【0052】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレートなどの1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン、1-エチル-1-シクロヘキサノールなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、10⁻²~10⁻³モルの範囲が好ましく、より好ましくは10⁻¹~1.0モルの範囲である。

【0053】さらに本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遮延剤を使用することができる。硬化遮延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などが挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類などが例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノfosfin類、ジオルガノfosfin類、オルガノfosfon類、トリオルガノfosfate類などが例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカバタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイトなどが例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラシンなどが例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズなどが例示される。有機過酸化物としては、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸t-ブチルなどが例示される。

【0054】これらの硬化遮延剤のうち、遮延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチン、1-エチル-1-シクロ

ヘキサノールが好ましい。

【0055】貯蔵安定性改良剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1molに対し、 10^{-1} ～ 10^3 モルの範囲が好ましく、より好ましくは1～50モルの範囲である。

【0056】次に、(D)成分であるシランカップリング剤について説明する。(D)成分であるシランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシリル基、エトキシリル基が特に好ましい。

【0057】好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシリル類:3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシリル類が例示できる。(D)成分であるシランカップリング剤の添加量は、[(A)成分+(B)成分]100重量部に対して0.1～50重量部であり、0.5～25重量部が好ましい。0.1重量部より少ないと密着性改良効果が表れず、50重量部を超えると硬化物物性に悪影響を及ぼす。

【0058】また、本発明においてはさらに(E)成分としてシラノール縮合触媒を用いると、密着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなシラノール縮合触媒としては特に限定されないが、アルミニウム系化合物および/あるいはチタン系化合物が好ましい。シラノール縮合触媒となるアルミニウム系化合物としては、アルミニウムトリイソプロポキシド、sec-ブトキシアルミニウムジイソフロボキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド類:、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソブロボキシド、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミキレートM(川研ファインケミカル製、

アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソブロボキシド)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアルセチルアセトネットビス(エチルアセトアセテート)等のアルミニウムキレート類等が例示でき、取扱い性の点からアルミニウムキレート類がより好ましい。シラノール縮合触媒となるチタン系化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類:チタンテトラアセチルアセトナート等のチタンキレート類:オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤が例示できる。これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。シラノール縮合触媒を用いる場合の使用量は、(D)成分100部に対して0.1～30部が好ましく、1～15部が更に好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、シラノール縮合触媒の添加効果が現れず、多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

【0059】本発明の組成物は着色、特に黄変抑制のためフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が75重量%以下であることが必要であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは20重量%以下、更に好ましくは5重量%以下、更により好ましくはこれらのフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないことである。

【0060】本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0061】また複屈折率が低い、光弾性係数が低いなどのように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、本発明の光学用材料用組成物および硬化物である硬化物材料の芳香環成分の重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0062】本発明の光学材料用組成物は、あらかじめ混合し、硬化させて光学用材料と/orすることができる。

【0063】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の各成分の必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形などの処理を行いさらに硬

化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0064】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好みしい。

【0065】本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点からは、組成物を硬化させて得られる硬化物のT_gが50°C以上となるものが好ましく、100°C以上となるものがさらに好ましく、150°C以上となるものが特に好ましい。

【0066】反応温度としては種々設定できるが、例えば30~300°Cの温度が適用でき、100~250°Cがより好ましく、150~200°Cがさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0067】反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0068】反応時間も種々設定できる。

【0069】反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。また窒素下で反応させることもできる。酸化による着色抑制の点から、減圧下あるいは窒素下での反応が好みしい。

【0070】本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

【0071】また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂などが例示されるがこれに限定されるものではない。

【0072】本発明の組成物をそのままフィルムなどに成形することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘブタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサ

ン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好みしい。

【0073】本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0074】硬化させて得られる光学用材料の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、パルク状などの形状とすることができる。

【0075】成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、R I M法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

【0076】成形時に必要に応じ各種処理を施すことができる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。本発明で得られる硬化物は光学用材料をはじめ各種用途に使用できる。光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、ランプタイプ、SMDタイプ等のL E D用封止材の他、以下のようなものが挙げられる。液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーP DP(プラズマディスプレイ)の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウ징材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またL E

D表示装置に使用されるLEDのモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマアドレス液晶(PALC)ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL(エレクトロルミネッセンス)ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッショニングディスプレイ(FED)における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。光記録分野では、VD(ビデオディスク)、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD(相変化ディスク)、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。

【0077】光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダーリズム、ターゲットリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤、フィルムなどである。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバ一材料、レンズ、導波路、素子の封止材、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバ一材料、フェルール、封止材、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LEDの封止材、CCDの封止材、接着剤などである。光電子集積回路(OEIC)周辺の基板材料、ファイバ一材料、素子の封止材、接着剤などである。光ファイバ一分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバ一である。半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料である。自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ペアリングリテナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤース、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輌用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の韌性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤース、耐蝕コートである。建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラークティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、フ

(12)
22

アイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

【0078】光学用材料の他の用途としては、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料(シート、フィルム、FRP等を含む)、絶縁材料(プリント基板、電線被覆等を含む)、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

【0079】接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルトアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム(ACF)、異方性導電性ペースト(ACP)等の実装用接着剤等が挙げられる。

【0080】封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなど用のボッティング、ディッピング、ransformerホールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなど用のといったボッティング封止、フリップチップなどの用のアンダーフィル、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止(補強用アンダーフィル)などを挙げることができる。

【0081】
【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 1L四つ口フラスコに脱水トルエン290g、ベンゾチアゾール5.5mg(4.1×10^{-3} mol)、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)15μL(2.1×10^{-6} mol)、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン240g(1.0mol、SiH基として4.0mol)500gを加えてオイルバス内で80°Cに加温、攪拌した。脱水したポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)5.6g(推定不飽和基含量0.1mol)の脱水トルエン(43g)に溶解し、約1時間かけて滴下した。滴下終了後80°Cで1時間、85°Cで7時間反応させた。バス温70°Cに下げ、揮発分を減圧留去した。無色透明でやや粘ちうな液体を得た。原料のポリブタジエンのGPC測定によるポリスチレン換算の数平均分子量/分子量分布はそれぞれ3200/1.4であり、得られた1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がポリブタジエンB-1000と反応したもの(部分反応物Aと称す)のGPC測定によるポリスチレン換算の数平均分子量/分子量分布はそれぞれ3200/1.4であり6100/1.8であった。¹H-NMRで求めたSiH基の量は0.0098mol/gであった。

(実施例1) (A)成分としてポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)0.125g、(B)成分

として合成例1の部分反応物A0: 77 g ((C)成分の一部として白金触媒を含む)、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)6 μL、(D)成分として3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン0.18 gを混合、攪拌した。アルミニウム板(A-1050P)に約20 μmの塗膜を作製し、120°Cで1時間加熱した。硬化物は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400基盤目テープ法に基づき付着性試験を行なった(2mm角の基盤目を25マス)。テープに付着して剥がれなかつた密着性良好なマスは6/25であった。

(実施例2) (A)成分としてポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)0.125 g、(B)成分として合成例1の部分反応物A0.73 g((C)成分の一部として白金触媒を含む)、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)6 μL、(D)成分として3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン0.18 g、(E)成分としてアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)0.016 g(20wt%のキシレン溶液として添加)を混合、攪拌した。アルミニウム板(A-1050P)*

*に約20 μmの塗膜を作製し、120°Cで1時間加熱した。硬化物は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400基盤目テープ法に基づき付着性試験を行なった(2mm角の基盤目を25マス)。テープに付着して剥がれなかつた密着性良好なマスは18/25であった。

(比較例1) (A)成分としてポリブタジエン(日本曹達製、商品名B-1000)0.125 g (B)成分として合成例1の部分反応物A0.73 g ((C)成分の一部として白金触媒を含む)、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)6 μLを混合、攪拌し、ポリカーボネート板上に約20 μmの塗膜を作製し、120°Cで1時間加熱した。硬化物は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400基盤目テープ法に基づき付着性試験を行なった(2mm角の基盤目を25マス)。全てのマスがテープに付着して剥がれた。

【0082】

【発明の効果】本発明の組成物から製造した材料は、光学的透明性が高くかつ耐候性と密着性に優れる光学用材料用に適した材料である。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷
G 02 B 1/04

識別記号

(72)発明者 津村 学
揖津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株
式会社機能性材料研究所内

F I
C 08 K 5/54

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 BC011 BH021 BL011 BL021
BQ001 DA117 DE187 EE047
EW067 EW137 EX036 EX058
EX068 EZ007 FD148 FD150
GP00 GP01